

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000067

International filing date: 06 January 2005 (06.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-001132  
Filing date: 06 January 2004 (06.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

14.1.2005

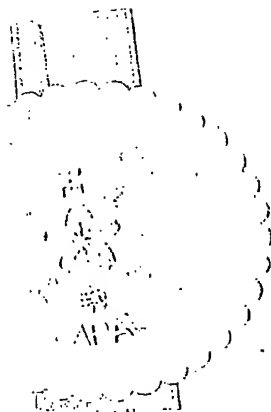
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 4 年   1 月   6 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 4 - 0 0 1 1 3 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [ J P 2 0 0 4 - 0 0 1 1 3 2 ]

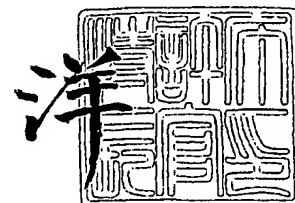
出   願   人      三井武田ケミカル株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年 1 2 月   1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 9 0 1 6

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P2300160  
【提出日】 平成16年 1月 6日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 69/44  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井武田ケミカル株式会社内  
    【氏名】 岩 毅  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井武田ケミカル株式会社内  
    【氏名】 柴田 辰也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井武田ケミカル株式会社内  
    【氏名】 大久保 和彦  
【特許出願人】  
    【識別番号】 501140544  
    【氏名又は名称】 三井武田ケミカル株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100090033  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 荒船 博司  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 027188  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

ポリイソシアネート化合物とポリエステルポリカルボン酸とを、NCOインデックスが 1.6 以上の条件で触媒の存在下に反応させてなるポリアミド発泡体。

## 【請求項 2】

前記 NCOインデックスが 2.0 以上 3.0 以下の条件で、前記ポリイソシアネート化合物とポリエステルポリカルボン酸とを反応させてなる請求項 1 に記載のポリアミド発泡体。

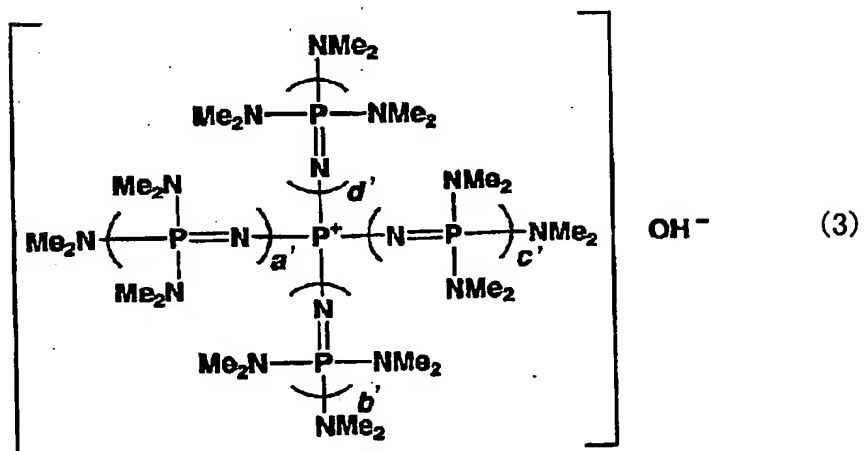
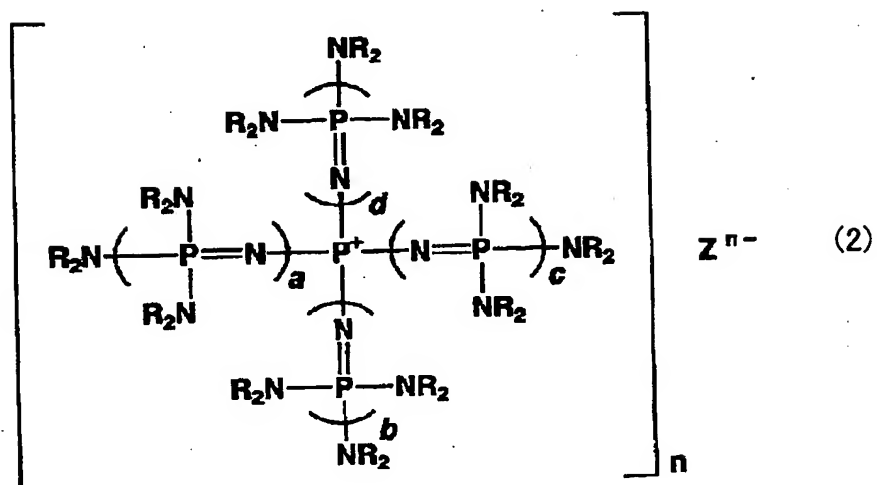
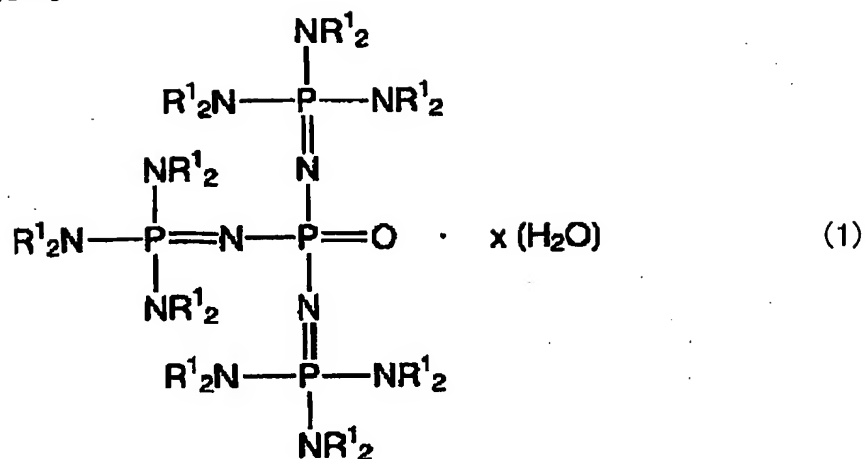
## 【請求項 3】

酸価が、 $20 \text{ KOHmg/g}$  以上  $70 \text{ KOHmg/g}$  以下であり、かつ、水酸基価が、前記酸価の  $1/8$  以下であるポリエステルポリカルボン酸を用いて得られる請求項 1 又は 2 に記載のポリアミド発泡体。

## 【請求項 4】

下記化学式 (1) (式中、 $R^1$  は同種または異種の炭素数 1 ないし 10 個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の 2 個の  $R^1$  が互いに結合して環構造を形成する場合もある。 $x$  は含まれる水分子の量をモル比で示し、0 ないし 5.0 である。) で表されるホスフィンオキシド化合物、または下記化学式 (2) (式中、 $n$  は 1 ~ 8 の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、 $Z^{n-}$  は最大 8 個の活性水素原子を酸素原子または窒素原子上に有する活性水素化合物から  $n$  個のプロトンが離脱して導かれる形の  $n$  価の活性水素化合物のアニオンである。 $a$ 、 $b$ 、 $c$  および  $d$  はそれぞれ 3 以下の正の整数または 0 であるが、全てが同時に 0 ではない。 $R$  は同種または異種の、炭素数 1 ~ 10 個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の 2 個の  $R$  が互いに結合して環構造を形成する場合もある。) で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩、または下記化学式 (3) (式中、 $Me$  はメチル基を表す。 $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$  および  $d'$  は 0 または 1 であり、全てが同時に 0 ではない。) で表される水酸化ホスファゼニウムのいずれかを用いて、前記ポリイソシアネート化合物と前記ポリカルボン酸とを反応せしめることを特徴とするポリアミドの製造方法。

【化1】



【請求項 5】

請求項 1～3 のいずれかに記載の発泡体からなる耐熱性制振材。

【請求項 6】

請求項 1～3 のいずれかに記載の発泡体からなる耐熱性吸音材。

【請求項 7】

請求項 1～3 のいずれかに記載の発泡体からなる耐熱性緩衝材。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ポリアミド発泡体、その製造方法および用途

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は耐熱性（熱分解特性）に優れたポリアミド発泡体、その製造方法および用途に関するものである。さらに詳しくは、耐熱性（熱分解特性）、モールド成型性およびクッション性等に優れたポリアミド発泡体、その製造方法および用途に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

発泡体として代表的なものに、ポリイソシアネート化合物、およびポリエーテルポリオールないしはポリエステルポリオールを出発物質として得られる軟質ポリウレタン発泡体がある。このポリウレタン発泡体は、モールド成型性やクッション性に優れていることから、広く世の中に普及している。たとえば、自動車シートやソファのクッション材料に使われている。しかし、これらの軟質ポリウレタン発泡体は一般的に耐熱性に劣るため、高温（200℃以上）用断熱材等の用途には適していない。従って、自動車等内燃機関のエンジンまわりの制振材・吸音材・緩衝材等に用いることが困難である。

## 【0003】

一般に、イソシアネートとカルボン酸とを反応させることで二酸化炭素が発生し、アミド結合が形成されることは周知であり、この反応をポリイソシアネートとポリカルボン酸との反応に適用してポリアミドを製造することが知られており（特許文献1参照）、ポリアミドはポリウレタンよりも耐熱性が良好であることは知られている。

## 【0004】

さらに、必須成分としての脂肪族及び／または脂環式ジイソシアネートと、脂環式または脂肪族カルボン酸、及び脂環式または脂肪族アルコールから得られる脂肪族ポリエステルポリカルボン酸とを反応させて、ポリアミドを生成すると同時に発泡させることで生分解性の発泡ポリアミドが得られることが知られている（特許文献2参照）。

【特許文献1】米国特許第4 129 715号明細書

【特許文献2】特開平6-9760号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

上記特許文献2に開示された方法は簡便にポリアミド発泡体を与えることができる、優れた方法であるが、得られたポリアミド発泡体がモールド成型性に劣るという問題があるため得られる発泡体の性状が良好ではないという問題があった。

## 【0006】

そこで、本発明は、耐熱性（熱分解特性）、モールド成型性に優れたポリアミド発泡体、およびその製造方法、ならびにこのポリアミド発泡体を用いた耐熱性制振材、耐熱性吸音材、耐熱性緩衝材を提供することを目的としている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者らは、これらの要求を満足すべく鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

本発明に係るポリアミド発泡体は、ポリイソシアネート化合物とポリエステルポリカルボン酸とを、NCOインデックスが1.6以上の条件で触媒の存在下に反応させてなるものである。

## 【0008】

前記ポリアミド発泡体は、前記NCOインデックスが2.0以上3.0以下の条件で、前記ポリイソシアネート化合物とポリエステルポリカルボン酸とを反応させてなることが好ましい。

## 【0009】

また、酸価が、 $20\text{KOHmg/g}$ 以上 $70\text{KOHmg/g}$ 以下であり、かつ、水酸基価が、前記酸価の $1/8$ 以下であるポリエステルポリカルボン酸を用いて得られることが好ましい。

【0010】

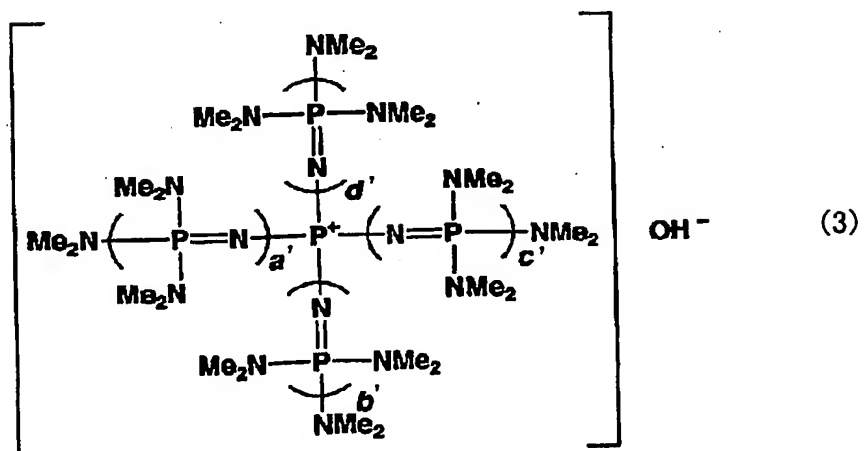
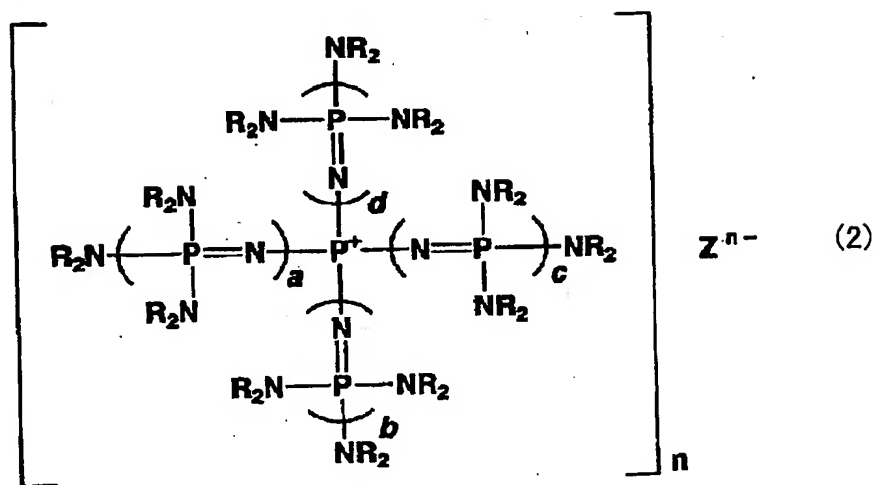
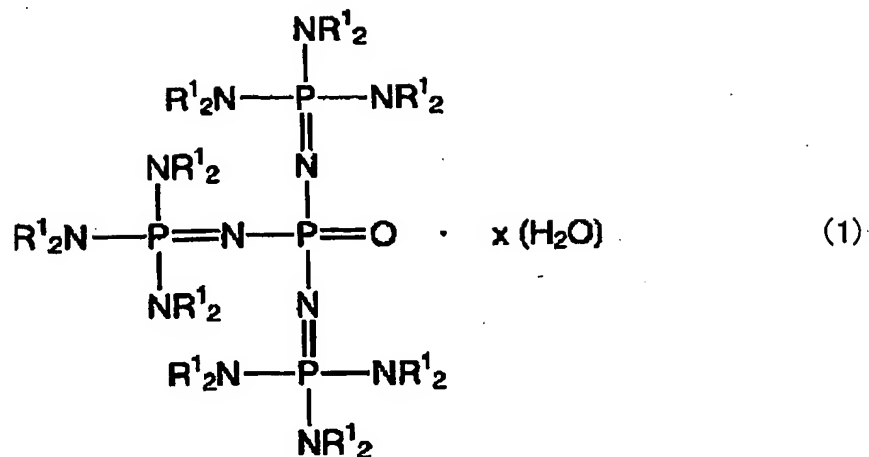
また、本発明に係るポリアミドの製造方法は、下記化学式(1)(式中、 $R^1$ は同種または異種の炭素数1ないし10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個の $R^1$ が互いに結合して環構造を形成する場合もある。 $x$ は含まれる水分子の量をモル比で示し、0ないし5.0である。)で表されるホスフィンオキシド化合物、または下記化学式(2)

(式中、 $n$ は1～8の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、 $Z^{n-}$ は最大8個の活性水素原子を酸素原子または窒素原子上に有する活性水素化合物から $n$ 個のプロトンが離脱して導かれる形の $n$ 価の活性水素化合物のアニオンである。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ はそれぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。 $R$ は同種または異種の、炭素数1～10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個の $R$ が互いに結合して環構造を形成する場合もある。)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩、または下記化学式(3)(式中、 $Me$ はメチル基を表す。 $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$ および $d'$ は0または1であり、全てが同時に0ではない。)で表される水酸化ホスファゼニウムのいずれかを用いて、前記ポリイソシアネート化合物と前記ポリカルボン酸とを反応せしめることを特徴としている。

【0011】



【化1】



## 【0012】

また、本発明は上記ポリアミド発泡体からなる耐熱性制振材、耐熱性吸音材、耐熱性緩衝材である。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明によれば、耐熱性（熱分解特性）、モールド成型性に優れた発泡体を提供することができる。また、本発明によれば、ガラス転移温度の低い軟質発泡体であっても耐熱性（熱分解特性）に優れたものが得られ、しかもクッション性に優れたものが得られるため軟質発泡体とした時に特に効果的である。

## 【0014】

本発明の発泡体は、ポリエステルポリカルボン酸として適当なものを選択することによって、耐熱性（熱分解特性）に優れ、しかもクッション性等の軟質発泡体としての特性に優れたものとなるため、自動車のエンジンまわり、排気管まわりの制振材・吸音材・緩衝材に適用できる。さらに、モールド成型性に優れているため目的の形状に容易に加工ができるため、上記の制振材・吸音材・緩衝材に広く普及させることができる。また、航空機や船舶等内燃機関を有するものに広く適用ができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

本発明における発泡体は、ポリイソシアネート化合物とポリエステルポリカルボン酸を出発物質とした発泡体であることを特徴としているが、本発明の発泡体としての特性を損なわない程度にイソシアヌレート、ポリ尿素、ポリイミド、カルボジイミドを含んでいても良い。また、同様に、耐熱性を損なわない程度にエーテル結合、ウレタン結合を含んでいても良い。

## 【0016】

本発明においてNCOインデックスとは、ポリイソシアネート中のイソシアネート基の総数を、ポリエステルポリカルボン酸のカルボキシル基や水酸基、架橋剤等のアミノ基、水等のイソシアネート基と反応する活性水素の総数で除した値を意味する。即ち、イソシアネート基と反応する活性水素数とポリイソシアネート中のイソシアネート基が化学量論的に等しい場合にそのNCOインデックスは1.0となる。

## 【0017】

本発明のポリアミド発泡体におけるNCOインデックスは、1.6以上であることが重要であり、好ましくは、2.0以上である。NCOインデックスが1.6より小さい場合は十分にカルボキシル基とイソシアネート基とが反応せずモールド成型性が悪化して良好な発泡体を得られない。軟質発泡体を得る際には、モールド成型性とクッション性の点から、特に好ましくは2.0～3.0である。

## 【0018】

本発明のポリアミド発泡体の原料として用いられるポリエステルポリカルボン酸は、ポリカルボン酸とグリコールとを公知の方法によって脱水縮合して得られる。本発明で使用するポリカルボン酸としては、その分子中に2つ以上のカルボキシル基を有するものであれば特に制限は無いが、通常炭素数が2～12のポリカルボン酸が利用でき、中でも耐熱性の観点からエーテル結合を含まないものが好ましい。具体的にはシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸などが挙げられ、これらを単独もしくは2つ以上を組み合わせ使用して使用する。

## 【0019】

また、本発明のポリアミド発泡体の他の原料として用いられるグリコールとしては、その分子中に2つ以上の水酸基を有するものであれば特に制限は無いが、通常炭素数1～12のグリコールが利用でき、耐熱性の観点からエーテル結合を含まないものが好ましい。また、脱水縮合工程において溶媒等の使用を避けかつ公知の方法で容易に脱水縮合させるために、常温において液体でかつ沸点が185℃以上であるものが好ましい。具体的には

エチレングリコール、プロピレングリコール (=1, 2-プロパンジオール)、1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオールなどが挙げられ、これらを単独もしくは2つ以上を組み合わせる使用。

#### 【0020】

ここで、前記ポリエステルポリカルボン酸としては、軟質発泡体を得るのが目的の場合には、イソシアネート基とカルボキシル基との反応性、モールド成形性、クッション性の点から、酸価が20 KOHmg/g以上70 KOHmg/g以下であるものが特に好ましい。

#### 【0021】

また、耐熱性の点から、水酸基価が酸価の1/8以下であるものが好ましく、より好ましくは1/9以下である。また、モールド成形性の点から、粘度が温度80℃で2500 mPa・s以下であるものが好ましく、より好ましくは1800 mPa・s以下である。

#### 【0022】

ここで、示される酸価はポリエステル樹脂1gを中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数で定義され、測定方法はJISK6901「液状不飽和ポリエステル樹脂試験方法」、5.3項「酸価」に従う。水酸基価はポリエステル樹脂1gのアセチル化で発生する酢酸を中和するのに必要な水酸化カリウムのmg数で定義され、測定方法はJISK6901、5.4項「水酸基価」に従う。粘度はJISK6901、5.5.1項「ブルックフィード形粘度計法」に従い測定される。さらに詳しくはJISK6901、表6「粘度計の種類と特性」に示されるタイプI、B形粘度計、B8Mを用いて測定される。

#### 【0023】

ポリエステルポリカルボンを得る際の脱水縮合反応は、窒素ガス等の不活性ガス中での、例えば無溶剤下高温重縮合、溶液重縮合等の公知の方法により行うことができる。

反応に際してのカルボン酸およびグリコールの使用割合は、前記の酸価および水酸基価を得るためには、(前者のカルボキシル基)/(後者の水酸基)のモル比で1.05以上1.4以下とすることが良く、好ましくは1.1以上1.4以下が良い。該モル比が小さい場合は水酸基価を十分小さくできず、また、酸価が下がり過ぎる。一方、該モル比が大きい場合は未反応な酸モノマーが残り特性悪化の原因となる。

#### 【0024】

反応温度は、反応性の点から200℃以上270℃以下が好ましく、更に好ましくは220℃以上250℃以下が良い。該脱水縮合反応において重合触媒を添加すると反応の進行が速くなり好ましい。

#### 【0025】

ここで使用される重合触媒としては、錫系触媒、具体的にはジブチル錫オキサイドが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、その際の添加量としては反応完了後のポリエステルポリカルボン酸100重量部に対して0.01部以上1.0部以下であることが好ましい。

#### 【0026】

本発明のポリアミド発泡体の製造に使用されるポリイソシアネート化合物は特に限定されないが、炭素数が3~12の少なくとも2つのイソシアネート基を有するものが例示でき、具体的には、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びそれらの混合物、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート及びそれらの混合物、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。また、前記のトリレンジイソシアネートと、前記のポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートの混合物も使用できる。

#### 【0027】

イソシアネート基とカルボキシル基との反応性ないしは、発泡時のキュア性から、ポリイソシアネート化合物として、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、4,4'

ージフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びそれらの混合物、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート及びそれらの混合物等の芳香族ポリイソシアネート化合物を用いることが好ましい。

#### 【0028】

本発明の発泡体はポリエステルポリカルボン酸、ポリイソシアネート、発泡触媒、必要に応じて整泡剤、必要に応じてその他の成分を用いて発泡させることによって製造され、好ましくは、金型内でモールド発泡させることによって製造される。このその他の成分としては例えば水、その他添加剤（難燃剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤等）等が挙げられる。これらの添加剤としては公知の化合物が利用できる（例えば、松平信孝、前田哲郎共編、「ポリウレタン」第8刷134-137、槇書店（1964）参照）。

#### 【0029】

このポリエステルポリカルボン酸およびポリイソシアネートは発泡直前で混合することが好ましい。前記その他の成分は必要に応じてポリエステルポリカルボン酸と予め混合することが好ましく、それら混合物は混合後直ちに使用しても、貯留し必要量を適宜使用してもよい。このその他の成分の混合は必要に応じて適宜その混合の組み合わせ、混合順序、混合後の貯留時間等を決定することができる。このような混合物のうちポリエステルポリカルボン酸とその他の成分との混合物、即ちポリエステルポリカルボン酸と発泡触媒、必要に応じて整泡剤、必要に応じて水、その他添加剤（難燃剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤等）とを混合したものをレジンプレミックスと呼称することがある。これらの組成は必要とされる軟質発泡体の品質によって適宜設定することができる。こうして得られたレジンプレミックスを、ポリイソシアネートと反応させる。

#### 【0030】

レジンプレミックスの粘度は発泡機での混合性、モールド成型性の観点から少なくとも温度80℃で2500 mPa・s以下であるものが好ましい。

#### 【0031】

混合方法はダイナミックミキシング、スタティックミキシングいずれでも良く、また両者を併用してもよい。ダイナミックミキシングによる混合方法としては攪拌翼等により混合する方法が挙げられる。又スタティックミキシングによる混合方法としては発泡機のマシンヘッド混合室内で衝突混合を行う方法やスタティックミキサー等を用いて送液配管内で混合を行う方法等が挙げられる。

#### 【0032】

混合温度は目的の発泡体の要求品質、ポリエステルポリカルボン酸やレジンプレミックスの性状によって必要に応じて任意に設定することができるが好ましくは室温以上90℃以下が良い。

#### 【0033】

混合時の圧力は目的の発泡体の要求品質、ポリエステルポリカルボン酸やレジンプレミックスの性状によって必要に応じて任意に設定することができる。

加熱硬化に要する温度は、ヒートショックを起こさない範囲内ならば適宜選択できるが好ましくは120℃以下が良い。また、加熱硬化に要する時間は十分にイソシアネート基とカルボキシル基との反応が完結する範囲内ならば適宜選択できるが、実用上は15分以下であることが望ましい。

#### 【0034】

本発明においてはカルボン酸ないしは水とイソシアネートとが反応して得られる脱炭酸ガスにより発泡させることが可能であり好ましいが、必要により公知の水以外の化学発泡剤ないしは物理発泡剤を使用しても良い（例えば、松平信孝、前田哲郎共編、「ポリウレタン」第8刷134-135、槇書店（1964）参照）。

#### 【0035】

本発明のポリアミド発泡体の製造に使用される発泡触媒としてはポリウレタンフォームの製造に際して用いられる触媒として従来公知のものが利用できる（例えば、松平信孝、前田哲郎共編、「ポリウレタン」第8刷127-129、槇書店（1964）参照）。使

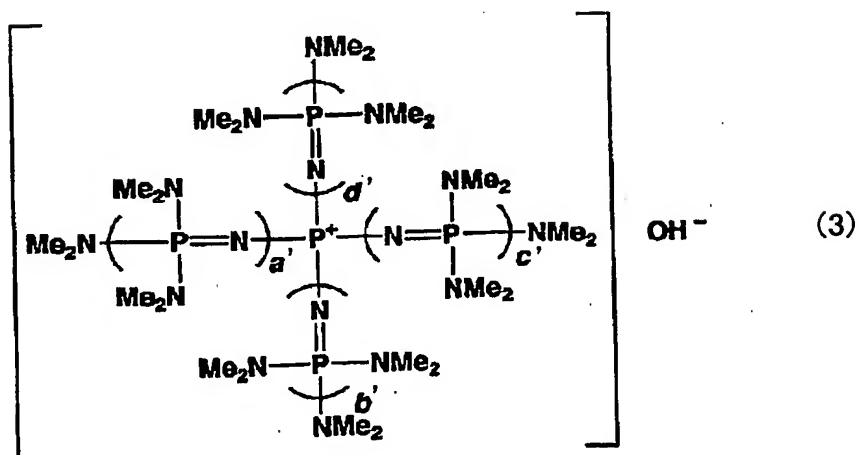
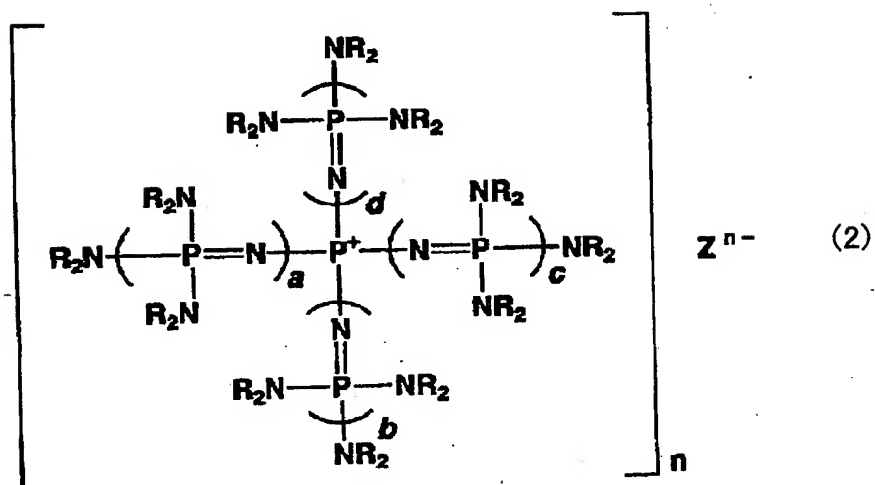
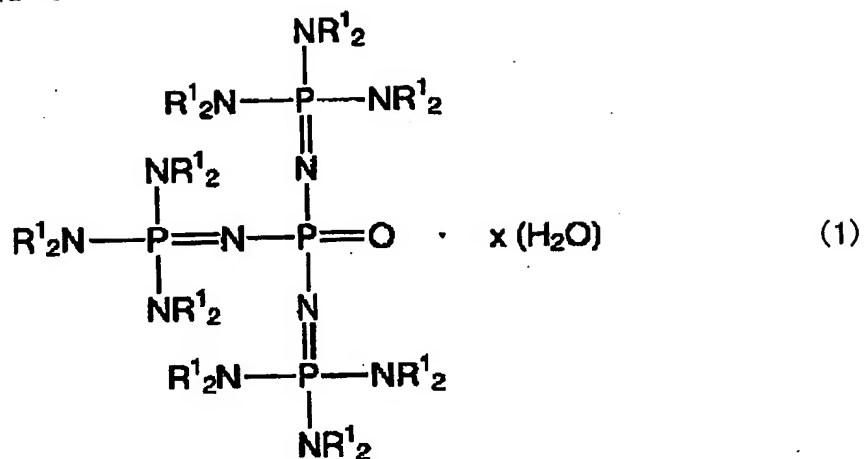
用量はポリエステルポリカルボン酸100重量部に対して0.005部～10部を使用することが好ましい。具体的には、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス(N, N-ジメチルアミノエチルエーテル)、モルホリン類等の脂肪族アミン類やオクタン酸スズやジブチルチンジラウレート等の有機錫化合物、さらに、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等のカルボン酸のアルカリ金属塩、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、1, 3, 5-トリス(ジメチルアミノプロピル)-s-ヘキサハイドロトリアジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7等の3級アミン系触媒、カルボン酸と3級アミンとから成る4級アンモニウム塩等が用いられる。これらの触媒は単独、または複数種を組み合わせて使用される。

#### 【0036】

本発明のポリアミド発泡体を製造するに好適な、ポリアミドの製造方法は、ポリイソシアネート化合物とポリカルボン酸とを反応せしめる際に、触媒として、下記化学式(1) (式中、 $R^1$ は同種または異種の炭素数1ないし10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個の $R^1$ が互いに結合して環構造を形成する場合もある。 $x$ は含まれる水分子の量をモル比で示し、0ないし5.0である。)で表されるホスフィンオキシド化合物、または下記化学式(2) (式中、 $n$ は1～8の整数であってホスファゼニウムカチオンの数を表し、 $Z^{n-}$ は最大8個の活性水素原子を酸素原子または窒素原子上に有する活性水素化合物から $n$ 個のプロトンが離脱して導かれる形の $n$ 価の活性水素化合物のアニオンである。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ はそれぞれ3以下の正の整数または0であるが、全てが同時に0ではない。 $R$ は同種または異種の、炭素数1～10個の炭化水素基であり、同一窒素原子上の2個の $R$ が互いに結合して環構造を形成する場合もある。)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩、または下記化学式(3) (式中、 $Me$ はメチル基を表す。 $a'$ 、 $b'$ 、 $c'$ および $d'$ は0または1であり、全てが同時に0ではない。)で表される水酸化ホスファゼニウムのいずれかを用いる方法である。該化合物を用いると、イソシアネート基とカルボキシル基との反応性が極めて高くなり、効率的にポリアミドを製造することができる。

#### 【0037】

【化2】



## 【0038】

本発明のポリアミドの製造方法において、前記化学式(1)で表されるホスフィンオキシド化合物としては、トリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシド、トリス(トリピロリジノホスホラニリデンアミノ)ホスフィンオキシド、トリス(トリピペリジノホスホラニリデンアミノ)ホスフィンオキシド等が挙げられるが、好ましくはトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドである。

## 【0039】

また、前記化学式(2)で表される活性水素化合物のホスファゼニウム塩としては、ジメチルアミノトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラキス〔トリ(ピロリジン-1-イル)ホスホラニリデンアミノ〕ホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラキス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスホニウムクロライド、ジエチルアミノトリス〔トリス(ジエチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスホニウムテトラフルオロボレート等が挙げられるが、好ましくはテトラキス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスホニウムクロライドである。

## 【0040】

また、前記化学式(3)で表される水酸化ホスファゼニウムとしては、テトラキス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスホニウムヒドロキシド、(ジメチルアミノ)トリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスホニウムヒドロキシドが挙げられるが、好ましくはテトラキス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスホニウムヒドロキシドである。

## 【0041】

ここで、使用するポリイソシアネート化合物およびポリカルボン酸については、本発明の趣旨から考えて明らかなように特に限定されるものではないが、ポリイソシアネート化合物としては、例えば、前述したポリイシシアネート化合物に加えて、ナフタレン1,5ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等が利用でき、フェニルイソシアネート、イソホロンイソシアネート等のモノイソシアネートを併用することもできる。また、ポリカルボン酸としては、前述した、ポリエステルポリカルボン酸、ポリカルボン酸と同様のものが利用でき、これらとモノカルボン酸を併用することもできる。

## 【0042】

上記の本発明のポリアミドの製造方法は、本発明の発泡体を製造するに際して好適に利用できる方法である。該方法を本発明の発泡体の製造に適用した場合、耐熱性の向上、加熱硬化時間の短縮によるモールド成型性の向上に資することができる。

## 【0043】

本発明により得られた発泡体の見掛け密度は、本発明の構成から明らかなように目的の発泡体の要求品質に応じて任意に設定することができる。軟質発泡体の場合、見掛け密度は、 $10\text{ kg/m}^3$ 以上 $150\text{ kg/m}^3$ 以下とするのが一般的である。

## 【0044】

本発明により得られた発泡体の耐熱性は、JISK7120「プラスチックの熱重量測定方法」に従い、流入ガスは乾燥空気、流入ガス量は $200\text{ ml/分}$ 、加熱速度は $10^\circ\text{C/分}$ 、の条件で測定され、質量減少率 $M_L(\%)$ は下記式に従って算出される。

$$M_L = (m_0 - m_t) / m_0 \times 100$$

ここに、 $m_0$ は加熱前の質量( $\text{mg}$ )、 $m_t$ は加熱後温度 $t(^\circ\text{C})$ のときの質量( $\text{mg}$ )を示す。

## 【0045】

本発明により得られた発泡体は、以下のような優れた耐熱性(熱分解特性)を有する。即ち、質量減少率 $M_L(\%)$ が $10\%$ のときの温度 $t$ が $320^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $325^\circ\text{C}$ 以上、更に好ましくは $330^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする。

## 【実施例】

## 【0046】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。なお、以降「部」は、特にことわらない限り重量部を表わす。

## 【0047】

また、実施例、比較例における分析、測定は以下の方法に従って行った。

(1) ポリエステルポリカルボン酸、ポリエステルポリオールの特性

(i) 酸価：ポリエステル樹脂 1 g を中和するのに必要な水酸化カリウムの mg 数で定義され、測定方法は J I S K 6 9 0 1 「液状不飽和ポリエステル樹脂試験方法」、5. 3 項「酸価」に従った。

(i i) 水酸基価：ポリエステル樹脂 1 g のアセチル化で発生する酢酸を中和するのに必要な水酸化カリウムの mg 数で定義され、測定方法は J I S K 6 9 0 1、5. 4 項「水酸基価」に従った。

(i i i) 粘度：J I S K 6 9 0 1、5. 5. 1 項「ブルックフィールド形粘度計法」に従い、同表 6 「粘度計の種類と特性」に示されるタイプ I、B 形粘度計、B 8 M を用いて測定した。

## 【0048】

(2) 発泡体特性

(i) 耐熱性：J I S K 7 1 2 0 「プラスチックの熱重量測定方法」に従い、流入ガスは乾燥空気、流入ガス量は 200 ml/分、加熱速度は 10℃/分、の条件で測定し、質量減少率  $M_L$  (%) を以下の式に従って算出した。

$$M_L = (m_0 - m_t) / m_0 \times 100$$

ここに、 $m_0$  は加熱前の質量 (mg)、 $m_t$  は加熱後温度  $t$  (℃) のときの質量 (mg) を示す。

この質量減少率  $M_L$  (%) が 10% のときの温度で表した。

(i i) 下記のクッション性等軟質発泡体としての特性：J I S K 6 4 0 0 「軟質ウレタンフォーム試験方法」に従い測定した。

・見掛け密度：測定に際しては成形した軟質発泡体のコア部を 50 mm × 50 mm × 25 mm 切り抜き使用した。

・圧縮残留ひずみ：測定に際しては成形した軟質発泡体のコア部を 50 mm × 50 mm × 25 mm 切り抜き使用した。試験片を 50% の厚みまで圧縮した。

・反発弾性：J I S K 6 4 0 0 の A 法記載の方法により測定を実施した。発泡体の厚みは 50 mm のものを使用した。

・引張強さ及び伸び：J I S K 6 4 0 0 記載の 1 号形を用いて測定を実施した。

・引裂強さ：J I S K 6 4 0 0 記載の 1 号形を用いて測定を実施した。

・通気性：J I S K 6 4 0 0 の A 法記載の方法により測定を実施した。

・湿熱圧縮残留ひずみ：測定に際しては成形した軟質発泡体のコア部を 50 mm × 50 mm × 25 mm 切り抜き使用した。試験片を 50% の厚みまで圧縮した。

(i i i) ガラス転移点：J I S K 7 1 2 1 「プラスチックの転移温度測定方法」の 4. 2 (2) 項「熱流速示差走査熱量測定 (熱流速 DSC)」に従い測定した。

## 【0049】

(3) イソシアネート基含有率：J I S K 1 6 0 3 「ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート試験方法」の 5. 3 項「イソシアネート基含有率」に従い測定した。

## 【0050】

< ポリエステルポリカルボン酸の製造例 >

(製造例 A-1)

還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置が取り付けられた重合釜に、モル比 10 : 11 のネオペンチルグリコールとアジピン酸、及びジブチル錫オキサイドを反応終了時のポリエステルポリカルボン酸出来上り量を 100 部としたときの 0.075 部を仕込み、窒素を導入しながら、180℃~260℃で脱水縮合を行った。反応生成物の酸価、水酸基価が所定の値に達したところで反応生成物を重合釜より抜き出し、



冷却して、ポリエステルポリカルボン酸A-1を得た。得られたポリエステルポリカルボン酸A-1の物性値を表1に示す。

【0051】

【表1】

製造例(ポリエステルポリカルボン酸)			A-1
ポリエステル ポリカルボン 酸重合体	出発物質	酸//グリコール	アジピン酸 //ネオペンチ ルグリコール =11//10
		*/*/*: モル比	
		COOH/OHモル比	1.1
	重合触媒	触媒種名	ジブチル錫 オキサート
ポリエステル ポリカルボン 酸の特性		触媒量	0.075
		ポリエステル ポリカル ボン酸を1 00部とし たときの部 数	
	反応温度	°C	230
	酸価	KOHmg/g	55
ポリエステル ポリカルボン 酸の特性	水酸基価	KOHmg/g	4
	粘度(80°C)	mPa·s	1620

【0052】

<ポリエステルポリオール製造例>

(製造例B-1)

原料に用いるカルボン酸類及びグリコール類の種類および量(モル比)、重合触媒の種類および量を表2のものとする以外は、製造例A-1に従い、ポリエステルポリオールB-1を製造した。得られたポリエステルポリオールB-1の物性値を表2に示す。

【0053】

【表2】

製造例(ポリエステルポリオール)			B-1
ポリエステルポリカルボン酸重合縮合条件	出発物質	酸//グリコール	アジピン酸//ネオペンチルグリコール=10//11
		*//*:モル比	
		COOH/OHモル比	0.91
	重合触媒	触媒種名	ジブチル錫オキサド
		触媒量	0.075
			ポリエステルポリオールを100部としたときの部数
	反応温度	°C	230
ポリエステルの特性	酸価	KOHmg/g	1
	水酸基価	KOHmg/g	47
	粘度(80°C)	mPa・s	1620

## 【0054】

<ジフェニルメタンジイソシアネートの混合例>

(製造例D-1)

温度70℃に温めた三井武田ケミカル製ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートコスモネートM200 (イソシアネート基含有率は31.5%)を30部と、温度70℃に温めた三井武田ケミカル製ジフェニルメタンジイソシアネートコスモネートPH (イソシアネート基含有率は33.6%)を20部と、温度70℃に温めた三井武田ケミカル製ジフェニルメタンジイソシアネート0-MDI (イソシアネート基含有率は33.6%)を50部、を攪拌混合後、冷却して、混合ジフェニルメタンジイソシアネートD-1を得た。イソシアネート基含有率は33.0%となった。

## 【0055】

実施例1

製造例A-1で得たポリエステルポリカルボン酸A-1を100部、整泡剤としてビツクケミー社製Silbyk-9100を1.8部、発泡触媒としてトリエチレンジアミンを2.6部、以上を混合してレジンプレミックスを調製した。このレジンプレミックスに製造例D-1で得た混合ジフェニルメタンジイソシアネート製造例D-1をNCOインデ

出証特2004-3109016

ックスが2.4となるように混合し、直ちに予め80℃に調整した内寸400×400×100mmの金型へ注入し、蓋を閉めて発泡させた。100℃の熱風オープン中で60分間加熱硬化した後、軟質発泡体を金型より取り出した。レジンプレミックスとイソシアネートの混合は、高圧発泡機を用いて行った。混合温度を80℃にし、吐出圧力10～15 N/cm<sup>2</sup>、吐出量20kg/分で吐出を行なった。使用した高圧発泡機はGusmer Admiral社製を使用した。得られた軟質発泡体の物性値を表3に示す。表中、コスモネートT-80は三井武田ケミカル製トリレンジイソシアネート（イソシアネート基含有率は48.3%）である。また、コスモネートM200は三井武田ケミカル製ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートである（イソシアネート基含有率は31.5%）。

【0056】

【表3】

実施例		1	2	3	4
ポリエ ステ ルポ リカル ボン 酸重 縮合 条件	ポリエステルポリカルボン酸	製造例 A-1	製造例 A-1	製造例 A-1	製造例 A-1
	ポリイソシアネート	製造例 D-1	製造例 D-1	製造例 D-1	製造例 D-1
	NCOインデックス	2.4	2.0	2.4	2.4
	整泡剤	種名	ビツケミー 社製 Silbyk- 9100		
		ポリエステルポリカルボン酸を100部としたときの部数	1.8	0.0	0.0
	発泡触媒	種名	トリエチレンジ アミン	トリス[トリス (ジメチルア ミノ)ホスホ ラニリデンア ミノ]ホスフィン オキシド	トリス[トリス (ジメチルア ミノ)ホスホ ラニリデンア ミノ]ホスフィン オキシド
		ポリエステルポリカルボン酸を100部としたときの部数	2.6	2.6	2.6
		種名			トリエチレンジ アミン
		ポリエステルポリカルボン酸を100部としたときの部数	0.0	0.0	0.0
					1.0
発泡 体特 性	混合温度	℃	80	80	80
	加熱硬化	温度	℃	100	100
		時間	分	15	15
	耐熱性	質量減少率が10%のときの温度	℃	345	361
	クッション性等軟質発泡体としての特性	見掛け密度	kg/m <sup>3</sup>	100	85
		圧縮残留ひずみ	%	37	40
		引張強さ	kPa	180	110
		伸び	%	50	60
		引裂強さ	N/cm	7	7
		湿熱圧縮残留ひずみ	%	26	33

【0057】

実施例2～4

発泡に用いるポリエステルポリカルボン酸類、ポリイソシアネート類、NCOインデックス、整泡剤の種類及び量（部数）、発泡触媒の種類及び量（部数）、混合温度、加熱硬化条件を表3のものとする以外は、実施例1に従い、ポリアミド発泡体を製造した。得られた軟質のポリアミド発泡体の物性値を表3に示す。

【0058】

比較例1

製造例B-1で得たポリエステルポリオールB-1を100部、整泡剤として日本ユニ

出証特2004-3109016

カ社製 L532 を 1.5 部、発泡触媒としてトリエチレンジアミンを 2 部、以上を混合してレジンプレミックスを調製した。このレジンプレミックスに製造例 D-1 で得た混合ジフェニルメタンジイソシアネート製造例 D-1 を NCO インデックスが 1.1 となるように混合し、直ちに予め 80℃ に調整した内寸 400×400×100 mm の金型へ注入し、蓋を閉めて発泡させた。100℃ の熱風オープン中で 15 分間加熱硬化した後、軟質発泡体を金型より取り出した。レジンプレミックスとイソシアネートの混合は、高圧発泡機を用いて行った。混合温度を 80℃ にし、吐出圧力 10～15 N/cm<sup>2</sup>、吐出量 20 kg/分で吐出を行なった。使用した高圧発泡機は Gusmer Admiral 社製を使用した。得られた軟質発泡体の物性値を表 4 に示す。

【0059】

【表 4】

比較例			1	2
ポリ エス テル ポリカ ルボン 酸重縮 合条件	ポリエステルポリオール		製造例 B-1	製造例 A-1
	ポリエステルポリカルボン酸		製造例 D-1	製造例 D-1
	ポリイソシアネート		1.1	1.5
	NCO インデックス		1.1	1.5
	整泡剤	種名	ビッケミー社製 Silbyk-9100	0
		ポリエステルポリカルボン酸を 100 部としたときの部数	1.8	
	発泡触媒	種名	N,N,N,N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン	トリス[トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ]ホスフィンオキシ
		ポリエステルポリカルボン酸を 100 部としたときの部数	2.6	2.6
	混合温度		20	80
	加熱硬化	温度	20	100
		時間	15	15
発泡体特性	耐熱性	質量減少率が 10% のときの温度	316	キュア性が悪く発泡体を得られなかった
		見掛け密度	43	
	クッション性等軟質発泡体としての特性	圧縮残留ひずみ	39	
		引張強さ	198	
		伸び	105	
		引裂強さ	8	
		湿熱圧縮残留ひずみ	43	

【0060】

## 比較例 2

発泡に用いるポリエステルポリカルボン酸類、ポリイソシアネート類、NCO インデックス、整泡剤の種類及び量（部数）、発泡触媒の種類及び量（部数）、混合温度、加熱硬化条件を表 4 のものとする以外は、比較例 1 に従い、ポリアミド発泡体を得た。得られた軟質のポリアミド発泡体の物性値を表 4 に示す。

【0061】

(耐熱性、熱重量測定による熱減量評価)

実施例 3 および比較例 1 で製造されたポリアミド発泡体について、JISK7120「プラスチックの熱重量測定方法」に従った熱減量評価のグラフを図 1 に示す。図 1 におい

出証特 2004-3109016

て、横軸は加熱後温度  $t$  (°C)、縦軸は残量率  $M'_L = m_t / m_0 \times 100$  (%) を示す。ここに、 $m_0$  は加熱前の質量 (mg)、 $m_t$  は加熱後温度  $t$  (°C) のときの質量 (mg) を示す。

このグラフから実施例 3 は比較例 1 に比べて 30°C 以上耐熱性に優れていることが判る。

#### 【0062】

(評価結果)

ポリイソシアネート化合物およびポリエステルポリカルボン酸を出発物質とした軟質のポリアミド発泡体とすることにより、耐熱性、モールド成型性およびクッション性等に優れた軟質の発泡体を得ることができた。そして、その軟質ポリアミド発泡体の耐熱性は、熱重量測定における質量減少率 10% のときの温度が 320°C 以上であり、比較例に比べて十分に優れていることが判った。とりわけ、発泡触媒としてトリス [トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ] ホスフィンオキシド、テトラキス [トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ] ホスホニウムヒドロキシドを使用した場合に、加熱硬化時間の短縮によるモールド成型性に優れた、かつ、耐熱性に優れた軟質発泡体を得られることが判る。

【産業上の利用可能性】

#### 【0063】

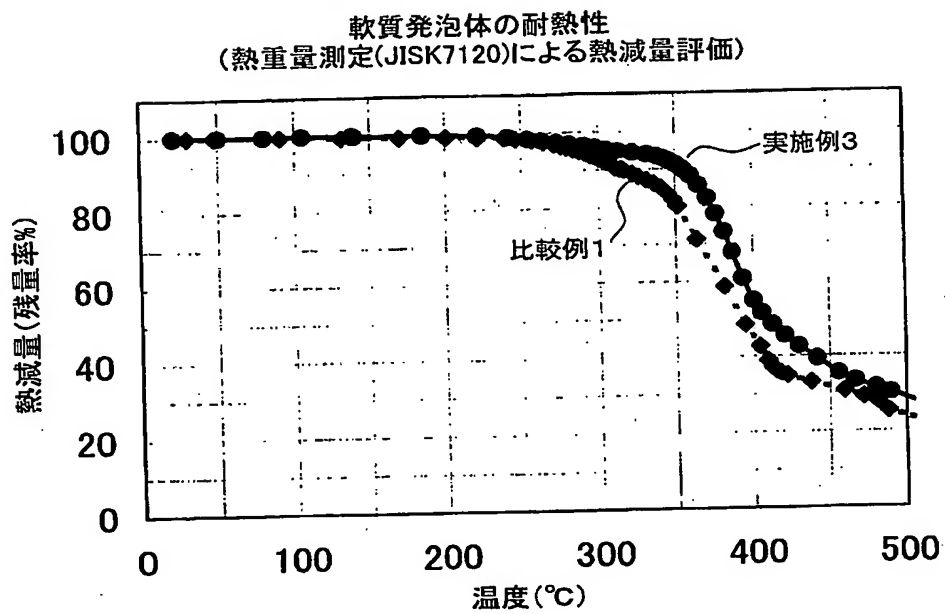
自動車のエンジンまわり、排気管まわりの制振材・吸音材・緩衝材に適用できる。また、航空機等内燃機関を有する機械のエンジンまわり等に広く提供できる。

【図面の簡単な説明】

#### 【0064】

【図 1】実施例 3 および比較例 1 で製造されたポリアミド発泡体について、熱減量評価を示すグラフである。

【書類名】 図面  
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性（熱分解特性）、モールド成型性に優れたポリアミド発泡体を提供する

。【解決手段】 ポリイソシアネート化合物とポリエステルポリカルボン酸とを、NCOインデックスが1.6以上の条件で触媒の存在下に反応させてなるポリアミド発泡体。

【選択図】 図1

特願 2004-001132

出願人履歴情報

識別番号

[501140544]

1. 変更年月日

2003年11月 4日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目5番2号

氏 名

三井武田ケミカル株式会社